

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC PbO_2/Ti VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA CHÚNG TRONG MÔI TRƯỜNG CHẤT ĐIỆN LY

Đến Tòa soạn 7-11-2006

TRỊNH XUÂN SÉN¹, TRƯỜNG THỊ HẠNH¹, NGUYỄN THỊ BÍCH LỘC¹, TRẦN QUỐC TUY²

¹Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN - ĐHQGHN

²Trung tâm Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Quân sự, BQP

SUMMARY

Using electrolytic method of the mixed solution of salts $Pb(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ and $Cu(NO_3)_2$, electrodes of PbO_2/Ti were made. By measuring the anodic polarization curves of these electrodes in Na_2SO_4 solutions showed that the stability of the anodic polarization of PbO_2/Ti electrode increased by the presence of α - PbO_2 thin films. The thickness of β - PbO_2 on the α - PbO_2/Ti substrate effects on the durability and electronic exchange ability of PbO_2/Ti . On the other hands, the durability of the coating film β - PbO_2 , α - PbO_2 , SnO_2/Ti in $NaCl$, Na_2SO_4 and Na_3PO_4 solutions is higher than others.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Một trong những hướng nghiên cứu của ngành điện hóa hiện nay là chế tạo các điện cực dạng màng mỏng oxit kim loại trên nền vật liệu trơ, đặc biệt là nền titan kim loại [1, 2]. Màng mỏng oxit PbO_2 có nhiều ưu điểm là khả năng dẫn điện cao, bền trong các môi trường, tính oxy hóa mạnh, chịu mật độ dòng lớn, quá thế tách oxy lớn, rẻ và công nghệ chế tạo đơn giản. Điện cực PbO_2 được sử dụng trong công nghệ điện phân điều chế các hợp chất vô cơ và hữu cơ, làm điện cực oxy hóa điện hóa các hợp chất. Vì vậy, việc nghiên cứu chế tạo các điện cực PbO_2 đang được các nhà khoa học quan tâm chú ý.

Nhằm góp phần vào lĩnh vực đó, bài báo này nghiên cứu chế tạo điện cực PbO_2 có mặt các oxit khác nhằm làm tăng độ bền và tính chất điện hóa của điện cực.

II - THÍ NGHIỆM

Sử dụng thiết bị Potentiogavanostat PGS-

HH8 ghép nối máy tính xử lý số liệu đo các đường cong động học điện hóa của hệ điện cực PbO_2 trong dung dịch chất điện li khảo sát. Hệ điện hóa gồm ba điện cực: điện cực so sánh - điện cực calomen bão hòa, điện cực phụ - điện cực platin và điện cực làm việc là các điện cực nghiên cứu.

Thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) Siemens D500 để nghiên cứu cấu trúc của điện cực oxit.

Sử dụng các hóa chất tinh khiết để điều chế các mẫu thí nghiệm và các dung dịch nghiên cứu.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Chế tạo điện cực nghiên cứu

Sử dụng phương pháp điện phân để chế tạo lớp phủ PbO_2 [4] trên nền titan kim loại đã được xử lý. Với các dung dịch có thành phần điện phân khác nhau sẽ thu được các dạng thù hình khác nhau của PbO_2 là α - PbO_2 , β - PbO_2 .

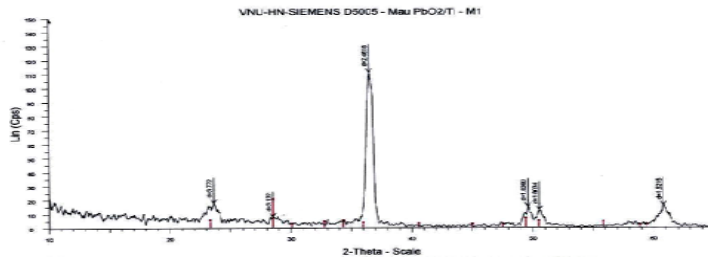
Điện cực α - PbO_2 được chế tạo bằng phương

pháp điện phân [5]. Dùng kim loại Ti làm vật liệu nền để chế tạo α -PbO₂ với dung dịch điện phân là dung dịch NaOH 20% đã được bão hòa PbO trong thời gian 10 phút với mật độ dòng là 3 mA/cm².

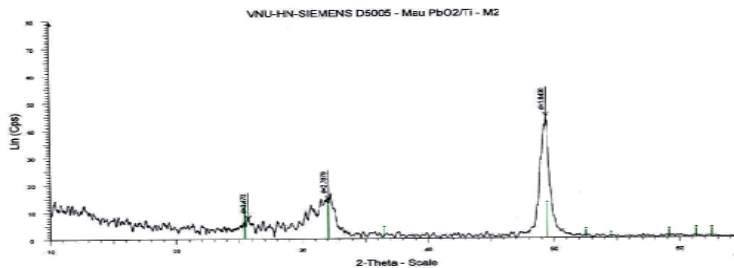
Màng β -PbO₂ được tạo ra trong dung dịch điện phân với thành phần là: Pb(NO₃)₂ 300 g/l, Cu(NO₃)₂ 80 g/l, Al(NO₃)₃ 30 g/l. Điện phân với mật độ dòng là 50 mA/cm² trong 30 phút.

Bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm, trong các dung dịch muối nitrat sẽ tạo ra điện cực PbO₂/Ti có cả hai dạng α , β -PbO₂.

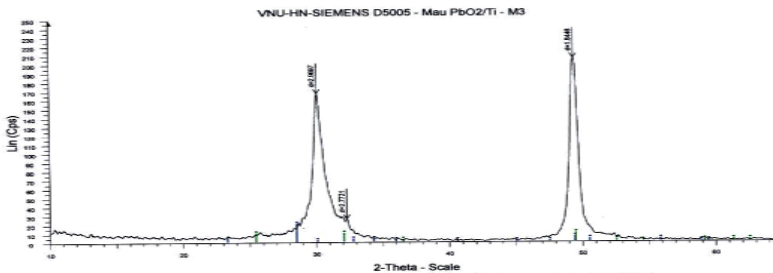
Kết quả chụp phổ tia X cho thấy lớp PbO₂ trên nền Ti có hai dạng thù hình là α -PbO₂ (được chế tạo trong môi trường kiềm) và β -PbO₂/Ti (được chế tạo trong dung dịch các muối gốc nitrat) (xem các hình 1, 2 và 3).



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của điện cực α -PbO₂/Ti



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của điện cực β -PbO₂/Ti

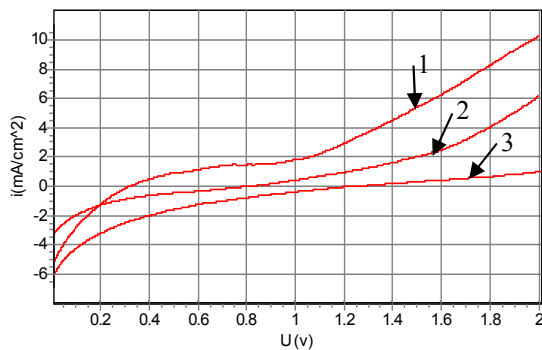


Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của điện cực hỗn hợp α , β -PbO₂/Ti

2. Độ bền của các điện cực α -PbO₂/Ti, β -PbO₂/Ti và hỗn hợp α , β -PbO₂/Ti trong dung dịch Na₂SO₄

Sự có mặt của các dạng thù hình α , β -

PbO₂/Ti khác nhau làm ảnh hưởng đến độ bền của điện cực PbO₂/Ti trong dung dịch chất điện li. Các kết quả thực nghiệm đo đường cong phân cực anot của các điện cực trong dung dịch Na₂SO₄ 0,1 M cho phép so sánh độ bền của các điện cực (hình 4).



Hình 4: Đường cong phân cực của các điện cực trong Na_2SO_4 0,1 M: 1. $\alpha\text{-PbO}_2/\text{Ti}$, 2. $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$, 3. $\alpha,\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$

Các đường cong phân cực cho thấy điện cực $\alpha\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ có dòng ổn định cao nhất $4,68 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, thế ổn định là 0,32 V, đồng thời thế thoát O_2 nhỏ nhất 1,05 V, quá trình thoát O_2 sớm nhất. Điện cực $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ bền hơn với dòng ổn định là $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, thế ổn định là 0,8 V, thế thoát oxi là 1,45 V. Đặc biệt là điện cực hỗn hợp $\alpha,\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ bền nhất, dòng thụ động thấp nhất là $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, thế thụ động 1,23 V và quá trình thoát O_2 chậm nhất (thế thoát oxi lớn hơn 2 V). Điều đó cũng được thể hiện trong dung dịch Na_2SO_4 có mật ion Cl^- . Khi có mật 6 g/l ion Cl^- trong dung dịch Na_2SO_4 , tốc độ ăn mòn của điện cực $\alpha\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ là lớn nhất, màng $\alpha\text{-PbO}_2$ bắt đầu bị phá hủy, còn 2 điện cực $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ và điện cực hỗn hợp $\alpha,\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ vẫn bền, dòng ăn mòn thấp, màng không bị phá hủy. Khi tăng nồng độ ion Cl^- đến 12 g/l thì màng $\beta\text{-PbO}_2$ bắt đầu bị phá hủy, màng hỗn hợp $\alpha,\beta\text{-PbO}_2$ vẫn bền với dòng ăn mòn thấp. Màng hỗn hợp $\alpha,\beta\text{-PbO}_2$ bền đến nồng độ 20 g/l ion Cl^- vẫn chưa bị phá hủy.

Như vậy, sự có mặt của màng $\alpha\text{-PbO}_2$ trong $\beta\text{-PbO}_2$ làm quá thế thoát O_2 dịch về phía dương hơn, làm tăng độ bền của độ bền của điện cực hỗn hợp $\alpha,\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ so với điện cực chỉ có một màng $\beta\text{-PbO}_2$ [6]. Do đó trong quá trình điều chế điện cực PbO_2/Ti , chúng tôi chế tạo một màng mỏng $\alpha\text{-PbO}_2$ trước khi chế tạo màng $\beta\text{-PbO}_2$ để tăng độ bám dính và độ bền của màng

PbO_2 lên trên nền điện cực.

3. Ảnh hưởng của độ dày màng đến tính chất điện hóa của điện cực PbO_2/Ti

Trong điện cực PbO_2/Ti , màng PbO_2 có hai thành phần α và $\beta\text{-PbO}_2$, song $\beta\text{-PbO}_2$ là thành phần chính có ảnh hưởng nhiều đến tính chất của điện hóa của điện cực. Vì vậy, khảo sát ảnh hưởng của độ dày màng $\beta\text{-PbO}_2$ có ý nghĩa nhất định trong việc chế tạo điện cực.

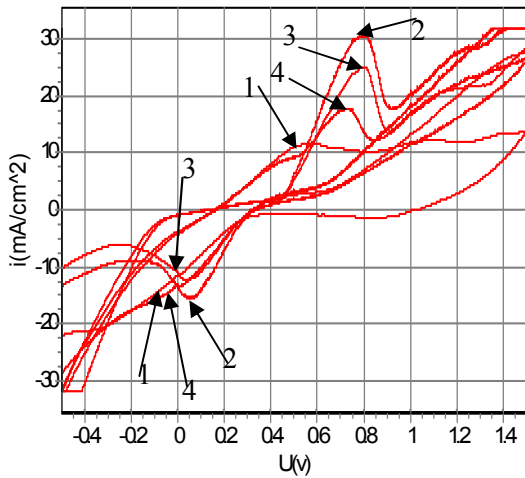
a) Ảnh hưởng của độ dày màng $\beta\text{-PbO}_2$ đến khả năng trao đổi electron của điện cực

Độ dày của lớp phủ $\beta\text{-PbO}_2$ trên điện cực PbO_2/Ti có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng trao đổi electron của phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực. Vì vậy sử dụng hệ oxi hóa khử của phản ứng $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 1e \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (*) để đánh giá khả năng dẫn điện của màng PbO_2/Ti . Phản ứng (*) xảy ra trong môi trường kiềm NaOH 0,1 M với nồng độ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,1 M + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1 M.

Hệ oxi hóa khử của phản ứng (*) là hệ oxi hóa khử lý tưởng có tính thuận nghịch cao. Nếu bề mặt của điện cực nghiên cứu có khả năng trao đổi electron với hệ oxi hóa khử theo phương trình trên thì các đường cong phân cực sẽ có tính đối xứng.

Các đường cong phân cực của các điện cực $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ có độ dày khác nhau trong dung dịch kali feroferi cyanua được thể hiện trên hình 5. Từ hình ta có thể xác định được mật độ dòng pic anot i_{pa} và catot i_{pc} của các điện cực.

Kết quả cho thấy khi thời gian điện phân là 30 phút, điện cực PbO_2/Ti có mật độ dòng pic lớn nhất là i_{pa} 30 mA/cm^2 , hiệu điện thế giữa hai đỉnh pic anot và catot của điện cực này nhỏ nhất. Còn mật độ dòng pic của các điện cực điện phân trong thời gian 15 phút, 60 phút, 90 phút lần lượt là 10, 25, 17 (mA/cm^2). Như vậy, với thời gian điện phân là 30 phút, điện cực PbO_2/Ti có khả năng trao đổi electron lớn nhất và điện trở bề mặt nhỏ nhất. Còn khi thời gian điện phân lớn quá hoặc nhỏ quá đều làm khả năng trao đổi electron của điện cực giảm, hoạt động điện hóa kém.



Hình 5: Đường cong phân cực của các điện cực trong dung dịch kali feroferi cyanua theo thời gian điện phân 1. 15 phút, 2. 30 phút, 3. 60 phút, 4. 90 phút

b) Ảnh hưởng độ dày màng đến độ bền của điện cực

Độ dày màng PbO_2 không chỉ ảnh hưởng đến khả năng trao đổi electron của điện cực PbO_2/Ti mà còn ảnh hưởng đến độ bền của điện cực. Điều đó được thể hiện ở các giá trị dòng ăn mòn và thế phân huỷ của điện cực thu được khi đo đường cong phân cực của các điện cực với thời gian điện phân khác nhau trong dung dịch $NaCl$ 5 g/l (bảng 1).

Bảng 1: Dòng, thế ổn định (i_{od} , Ψ_{od}) và thế phân huỷ (Ψ_{ph}) của các điện cực trong dung dịch $NaCl$ 5 g/l

Thời gian, phút	i_{od} mA/cm ²	Ψ_{od} , V	Ψ_{ph} , V
30	$2,15 \cdot 10^{-3}$	0,50	2,5
60	$2,64 \cdot 10^{-3}$	0,62	2,5
90	$18,4 \cdot 10^{-3}$	0,71	2,0
15	$52,4 \cdot 10^{-3}$	0,49	1,75

Từ các số liệu trong bảng 1 cho thấy, điện cực PbO_2/Ti có độ dày ứng với thời gian điện phân 30 và 60 phút có độ bền hoà tan anốt cao so với điện cực được điện phân trong thời gian 15 và 90 phút. Để giải thích hiện tượng này có thể giả thiết rằng với độ dày ứng với thời gian

15 phút điện phân lớp màng PbO_2 chưa phủ kín bề mặt điện cực, song với độ dày màng lớn (ứng với 90 phút điện phân) tuy bề mặt có độ dày cao song lớp phủ PbO_2 bị biến dạng làm giảm độ bám dính với vật liệu nền.

4. Ảnh hưởng của vật liệu nền đến độ bền của điện cực PbO_2/Ti

Màng PbO_2 đã được chế tạo trên các nền khác nhau: graphit cacbon, Ti kim loại và Ti có phủ SnO_2 , sau đó tiến hành đo đường cong phân cực của chúng trong các môi trường chất điện li khác nhau và so sánh độ bền hoà tan anốt của chúng trong các môi trường khảo sát.

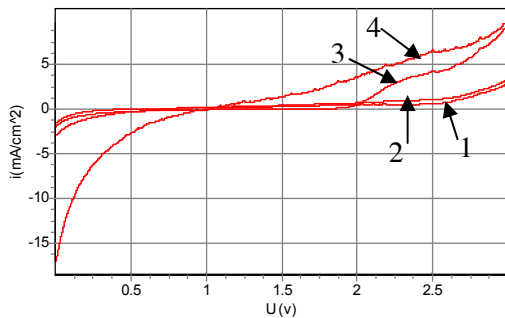
Trên hình 6 biểu diễn các đường cong phân cực của các điện cực PbO_2 trên các nền vật liệu khác nhau trong dung dịch $NaCl$ 5 g/l, từ đó rút ra các thông số điện hóa được trình bày trên bảng 2.

Các đường cong phân cực cho thấy điện cực PbO_2/C bị hoà tan anốt lớn nhất. Điện cực PbO_2/Ti và $PbO_2.SnO_2/Ti$ có độ bền cao, vùng thụ động kéo dài (0,8 V \rightarrow 2,5 V). Trong dung dịch $NaCl$ 35 g/l, độ bền của điện cực PbO_2/C thấp, điện cực $PbO_2.SnO_2/Ti$ có độ bền cao nhất với vùng thụ động kéo dài và thế thoát clo dịch về phía dương nhất.

Bảng 2: Dòng ổn định (i_{od}), thế ổn định (Ψ_{od}), thế phân huỷ (Ψ_{ph}) của các điện cực trong dung dịch $NaCl$ 5 g/l

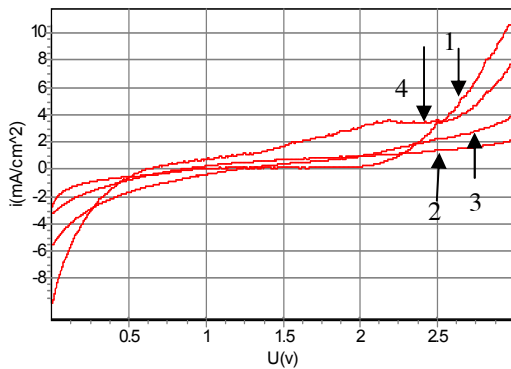
Điện cực	i_{od} , mA/cm ²	Ψ_{am} , V	Ψ_{ph} , V
Pt	$1,51 \cdot 10^{-3}$	1,18	1,85
$PbO_2.SnO_2/Ti$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,79	2,6
PbO_2/Ti	$4,27 \cdot 10^{-3}$	0,48	2,5
PbO_2/C	$10,9 \cdot 10^{-3}$	0,99	1,4

Một cách tương tự tiến hành đo đường cong phân cực anốt của các điện cực nghiên cứu trong dung dịch Na_2SO_4 0,1 M và Na_3PO_4 0,5 M. Kết quả được trình bày trên hình 7. Trong hai môi trường Na_2SO_4 0,1 M và Na_3PO_4 0,5 M độ bền hoà tan anốt của điện cực PbO_2/C thấp nhất, và tương tự trong dung dịch $NaCl$ đã khảo sát, các

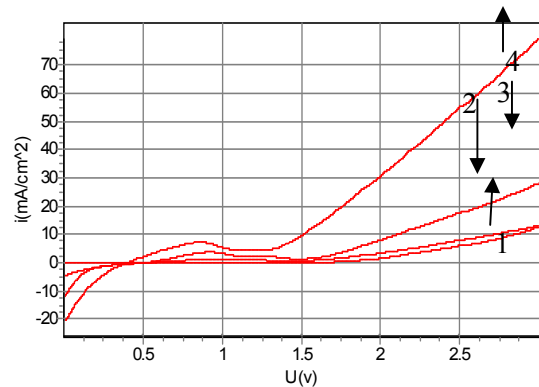


Hình 6: Đường cong phân cực của các điện cực trong dung dịch NaCl 5 g/l: 1. PbO₂.SnO₂/Ti, 2. PbO₂/Ti, 3. Pt 4. PbO₂/C

điện cực PbO₂/Ti và PbO₂.SnO₂/Ti có độ bền hoà tan anốt cao, trong đó sự có mặt của SnO₂



(a)



(b)

Hình 7: Đường cong phân cực của các điện cực trong dung dịch Na₂SO₄ 0,1 M (a) và Na₃PO₄ 0,5 M (b). 1. Pt, 2. PbO₂.SnO₂/Ti, 3. PbO₂/Ti, 4. PbO₂/C

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trịnh Xuân Sến, Nguyễn Văn Tú. Tuyển tập các báo cáo toàn văn hội nghị toàn quốc lần thứ 7, tr 126 - 129 (2003).
2. J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta, V. Montiel, A. Aldaz, A. Lasia. J. Electrochemical Society, Vol. 147, Iss. 8, P. 2569 - 2974 (2000).
3. D. Devilleiers, M. T. Dinh Thi, V. Dauriac and N. Lequeux. Journal of Electroanal. Chem., Vol. 573, Iss. 2, P. 227 - 239 (2004).
4. Alecxy A. Vertegel, W. Bohanna. J. Electrochemical Society, Vol. 148, Iss. 4, C.253 - C.256 (2001).
5. Ten-ChinWen and Chia-Chin Chang. J. Electrochemical Society, Vol. 110, Iss. 10 (1993).

đã làm cho độ bền hoà tan anốt của PbO₂ tăng lên đáng kể.

IV - KẾT LUẬN

1. Điện cực PbO₂ được chế tạo bằng phương pháp điện phân bao gồm hai lớp α - và β -PbO₂ có độ bền cao hơn điện cực chỉ có một lớp β -PbO₂. Với thời gian điện phân là 30 phút, điện cực PbO₂ có khả năng trao đổi electron đối với hệ oxy hóa khử đã khảo sát và độ bền hoà tan anốt của nó trong dung dịch NaCl cao nhất.

2. Điện cực PbO₂ chế tạo trên nền Ti có phủ màng mỏng SnO₂ có độ bền hoà tan anốt trong các dung dịch NaCl, Na₂SO₄ và Na₃PO₄ cao hơn các điện cực nghiên cứu khác.